

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-063350

(43)Date of publication of application : 16.04.1982

(51)Int.Cl.

C08L 53/00
// (C08L 53/00
C08L 23/08)

(21)Application number : 55-137777

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 03.10.1980

(72)Inventor : HIROTA KIWAMU
INASAWA SHINTARO

(54) PROPYLENE COPOLYMERIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A composition, obtained by incorporating a specific propylene-ethylene block copolymer with a specific copolymer of ethylene with an α -olefin, having improved impact resistance at low and ordinary temperatures and transparency and good tensile elongation and moldability.

CONSTITUTION: (A) 100pts.wt. propylene-ethylene block copolymer having a melt flow index of 0.1W100g/10min, preferably 0.3W50g/10min, is incorporated with (B) 3W50pts.wt., preferably 5W30pts.wt., ethylene- α -olefin copolymer having a melt flow index of 0.01W100g/10min, preferably 0.1W30g/10min and a density of 0.910W 0.930g/cm³, preferably 0.915W0.925g/cm³. Improved transparency is obtained by using a copolymer prepared by copolymerizing propylene with 0.3W50wt% ethylene by the random copolymerization method in the first stage, and copolymerizing ethylene with the resultant copolymer in the second stage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—63350

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 53/00
// (C 08 L 53/00
23/08)

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ プロピレン系共重合体組成物

⑯ 発明者 稲沢伸太郎

大分市大字西明野1番地

⑰ 特 願 昭55—13777

⑰ 出 願 人 昭和電工株式会社

⑱ 出 願 昭55(1980)10月3日

東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑲ 発明者 広田究

⑲ 代理人 弁理士 菊地精一

明 細 書

1. 発明の名称

プロピレン系共重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(A) メルト・フロー・インデックスが0.1～1
00 g/10分であるプロピレンとエチレンと
のブロック共重合体 100重量部

および

(B) メルト・インデックスが0.01～100 g
/10分であり、密度が0.910～0.930 g
/cm³であるエチレンと α -オレフィンとの共
重合体 3～50重量部

からなるプロピレン系共重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

(1) 発明の目的

本発明はプロピレン系共重合体組成物に関する。
さらに詳しくは、(A)プロピレンとエチレンとの
ブロック共重合体および(B)低密度のエチレンと α -
オレフィンとの共重合体からなるプロピレン系

共重合体組成物に関し、耐衝撃性と透明性にすぐ
れたプロピレン系共重合組成物を提供することを
目的とするものである。

(2) 発明の背景

一般に広く用いられている「プロピレン単独重
合体」(以下「P.P.」と云う)は、耐衝撃性が
かならずしも満足すべきものではない。その改善
する試みが数多く提案されている。プロピレンと
少量のエチレンとをブロック共重合することによ
つて得られるブロック共重合体はその代表であり、
耐衝撃は大幅に改善される。しかし、透明性に乏
しく、さらに衝撃によつて白化現象をひき起こす
などの欠点を有している。また、P.P.に高密度
のエチレン系重合体を樹脂ブレンドする方法は、
得られる組成物の透明性が悪いばかりでなく、両
者の相溶性が乏しいため、引張り伸びが低下して
しまう。さらに、PPにいわゆる高圧法によつて
得られる低密度エチレン系重合体を樹脂ブレンド
する方法は、得られる組成物の透明性はかなり良
好であるが、耐衝撃性の改良効果が十分でないの

みならず、やはり引張り伸びが低下してしまう。
また、エチレン-プロピレン共重合ゴム(EPR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム(EPDM)およびエチレン-ブテン-1共重合ゴムのごときゴム状物を配合する方法が提案されている。この方法によれば、耐衝撃性、引張り伸びおよび透明性は改良されるけれども、剛性の低下が激しく、耐熱性も悪い。さらに、溶剤による抽出量が多いため食品衛生上、問題がある。その上、これらのゴム状物は一般には塊状またはペレット状で使われており、熔融混練などの樹脂ブレンドにおいて互着を生じ、このさいの作業性が悪いことも知られている。

III 発明の構成

以上のことから、本発明者らは、これらの問題点を有さず、かつ耐衝撃性および透明性のすぐれたプロピレン系重合体組成物を得るべく種々検討した結果、

- (A) 「メルト・フロー・インデックス(JIS K-6758の方法にしたがい、温度が230

常温における耐衝撃性および透明性が良好であるのみならず、さらに下記の点についてもすぐれている。

- (1) 剛性(ステイフネ)および引張り伸びが高い。
- (2) 溶剤による抽出量が少ないため、食品衛生上問題を生じない。
- (3) 前記のゴム状物を使用した場合のような互着が生じることなく組成物を製造することができるばかりでなく、成形物の製造における加工性も良好である。

IV 発明の具体的説明

(A) ブロック共重合体

該ブロック共重合体は、MFIが0.1~100g/10分であり、特に0.3~50g/10分が好ましい。このブロック共重合体は遷移金属を含む固体触媒成分と有機アルミニウム化合物あるいはこれらと電子供与性有機化合物とから得られる触媒系(いわゆる、チーグラ-ナツタ触媒)を用いてプロピレンとエチレンとをブロック共重合

ておよび荷重が2.16kgの条件で測定、以下「MFI」と云う)が0.1~100g/10分であるプロピレン-エチレンブロック共重合体(以下「ブロック共重合体」と云う)100重量部

および

- (B) 「メルト・インデックス(JIS K-6760の方法にしたがい、温度が190℃および荷重が2.16kgの条件で測定、以下「M.I.」と云う)が0.01~100g/10分であり、密度が0.910~0.930g/cm³であるエチレンと α -オレフィンとの共重合体、(以下「エチレン系共重合体」と云う)3~50重量部

からなるプロピレン系共重合体組成物

が、耐衝撃性および透明性が良好であるばかりでなく、前記のごとき問題点が改善された組成物であることを見出し、本発明に到達した。

IV 発明の効果

本発明によつて得られる組成物は、低温ないし

することによつて得られるものである。該固体触媒成分としてはプロピレンの重合において広く知られているものであり、三塩化チタンまたはその共晶体、マグネシウム系化合物などの担体(あらかじめ他の化合物と処理してもよく、処理しないものでもよい)に三価もしくは四価のチタン化合物または該化合物と他の化合物を処理することによつて得られるものが代表例としてあげることができる。

ブロック共重合の方法としては、第一段階でプロピレン単独重合またはプロピレンと少量のエチレンとを共重合し、ついで第二段階においてプロピレンとエチレンとを共重合する方法、この方法にさらに第三段階においてエチレンを単独重合またはプロピレンとエチレンとを共重合する方法、前記の方法において第一段階と第二段階とを逆にする方法があげられ、さらにその他の一般に知られているブロック共重合方法を採用してもよい。とりわけ、第一段階においてプロピレンと0.3~5.0重量% (好ましくは、0.5~3.0重量%)の

エチレンとをランダム共重合し、第二段階においてプロピレンとエチレンとを共重合することによつて得られるブロック共重合体が、組成物の透明性がすぐれているため好適である。

本発明において使われるブロック共重合体中のエチレンの含有量は、一般には1～20重量%であり、特に3～20重量%が望ましい。

(B) エチレン系共重合体

さらに、本発明において使用されるエチレン系共重合体は、M.I. は0.01～100g/10分であり、とりわけ0.1～30g/10分のものが好ましい。また、密度は0.910～0.930g/cm³であり、特に0.915～0.925g/cm³のものが望ましい。

該エチレン系共重合体はチタン、クロム、バナジウム、ジルコニウムなどの遷移金属を含む固体触媒成分(マグネシウム化合物などの担体にこれらの遷移金属の化合物などを担持したものも含む)と有機アルミニウム化合物とを組合せた触媒系を用いてエチレンと α -オレフィンとを共重合する

さらに、あらかじめドライ・ブレンド方法によつて混合物を作成し、この混合物を熔融混練することによつて一層均一な組成物を得ることができる。

(3) 添加剤

本発明の組成物は上記のような方法でブロック共重合体とエチレン系共重合体を均一に混合することによつて得られるが、組成物の使用目的によりさらに光(紫外線)、熱、酸素およびオゾンに対する安定剤、難燃化剤、滑剤、充填剤、帯電防止剤およびブロッキング防止剤のごとき添加剤を配合することもでき、得られる組成物も本発明に包含される。

(D) 組成物の用途など

本発明において得られる組成物は前記したごときすぐれた効果を有しているため、P.P. の分野において実施されている押出成形法、中空成形法および射出成形法のごとき成形法によつてフィルム状、シート状、棒状、パイプ状、容器状などに成形される。

このようにして得られる成形物は多方面にわた

ることによつて得られるものである。該 α -オレフィンは、一般には炭素数は3～12個であり、なかでも炭素数が3～10個のものが好ましい。好ましい α -オレフィンの代表例としてプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1およびデセン-1をあげることができる。

(C) 組成物の製造

(1) 組成割合

本発明の組成物を製造するにあたり、100重量部のブロック共重合体に対するエチレン系共重合体の組成割合は3～50重量部であり、とりわけ5～30重量部が好ましい。

(2) 組成物の製造方法

該組成物はブロック共重合体とエチレン系共重合体を均一に混合することによつて目的を達成することができる。混合方法としては、この分野において一般に使用されているオープンロール、ニーダー、バンバリーミキサーおよび押出機のごとき混合機を使つて熔融混練する方法があげられる。

つて使用することができるが、用途の代表例としては、自動車などの車輛の部品、電気器具の部品、機械の部品、容器、その他の日用品・雑貨などがあげられる。

(D) 実施例および比較例

以下、実施例によつて本発明をさらにくわしく説明する。

なお、実施例および比較例において、アイソット衝撃強度はASTM D-256にしたがい、0℃において測定した。引張り伸びはJIS K-6758にしたがつて測定した。また、抽出物は試料をウィリー・ミルによつて粉碎することによつて得られる粉砕物5gを沸騰n-ヘキサンを用いて6時間抽出される抽出物の割合(百分率)であり、曲げ剛性率(ステイフネス)はJIS K-6758-1968にしたがつて得られたプレス片につき、ASTM D-747-63にしたがつて測定した。さらに、ヘイズ(Haze)はヘイズ・メーター(スガ試験機社製、商品名 HGM-2D)を使用して、厚さが0.4mmのプレス片

を用いて測定した。

なお、実施例および比較例において使用した種々のプロピレンとエチレンとのブロック共重合体およびエチレンと α -オレフィンとの共重合体は下記の方法であらかじめ製造した。

(A) ブロック共重合体の製造

製造例 1

三塩化チタン（東洋ストローパー社製、AA型）50gと5gのトリブチルアミンとをあらかじめ振動ボールミルを用いて20時間共粉砕し、三塩化チタン組成物を作成した。この三塩化チタン組成物19.2gと30.0gのジエチルアルミニウムクロライドとを100ℓのオートクレーブに仕込み、つぎに30kgのプロピレンおよび水素を液層の水素濃度が950ppm（モル）となるように導入した。さらに、エチレンを5分毎に21gずつ添加しながら第一段階として70℃の温度において60分間重合を行なった。引き続き、第二段階として、この温度でエチレンを加え、エチレン分圧でさらに3.0kg/cm²（ゲージ圧）に加

てエチレン分圧が4.5kg/cm²（ゲージ圧）になるようにエチレンを圧入しながら13分間プロピレンとエチレンとの共重合を行なった後、プロピレンおよびエチレンモノマーを系外に放出し、重合を停止した。得られた未精製のフラフを製造例1と同様に洗浄した後、充分乾燥を行なった。その結果、17.2kgの白色粉末状の重合体〔以下「ブロック共重合体(2)」と云う〕が得られた。この共重合体のエチレン含量は8.6重量％であり、MFIは6.7g/10分であつた。

(B) エチレンと α -オレフィンとの共重合体の製造

製造例 3～8

内容積1ℓの振動ボールミルに50gの無水の塩化マグネシウムと5.0gの四塩化チタンを入れ、20時間共粉砕することによつて得られる固体触媒成分（使用量を第1表に示す）とそれぞれ0.4gのトリイソブチルアルミニウムを3ℓのオートクレーブに添加し、2ℓのイソブチタンおよび α -オレフィン（種類および使用量を第1表に

示す）を10分間重合を行なった。なお、第一段階終了時にサンプリングノズルより少量のサンプルを抜き出し、第一段階の共重合によつて得られた共重合体を赤外吸収測定法でエチレン含量を測定したところ、1.6重量％であつた。第二段階終了後、プロピレンおよびエチレンモノマーを系外に放出し、重合を停止した。得られた未精製のフラフを90℃の温度においてn-ブチルアルコールを用いて2回洗浄した後、充分乾燥を行なった。その結果、18.2kgの白色粉末状の重合体〔以下「ブロック共重合体(1)」と云う〕が得られた。この共重合体のエチレン含量は7.1重量％であり、MFIは4.1g/10分であつた。

製造例 2

製造例1の第一段階において使つた三塩化チタン組成物の使用量を18.6gにかえ、また水素濃度を1600ppm（モル）にかえたほかは、製造例1と同様にプロピレンの単独重合（エチレンを添加せず）を70℃の温度において60分間行なつた。つぎに、第二段階としてこの温度におい

示す）を導入した。60℃の温度においてエチレン分圧が3kg/cm²（ゲージ圧）になるようにエチレンを導入し、水素を加え（水素分圧を第1表に示す）、60分間エチレンと α -オレフィンとの共重合を行なつて、ついで、内容ガスを系外に放出して重合を終結した。得られた各エチレンと α -オレフィンとの共重合体を60℃にて減圧下で12時間乾燥を行なった。各共重合体の収量を第1表に示す。

第 1 表

製造例 番号	固体腔煤成分 の使用量 (mg)	α-オレフィン		水素分圧 (kg/cm^2)	共 重 合 体			
		種 類	使用量 (g)		収 量 (g)	M. I. ¹⁾	密 度 (g/cm^3)	略 称
3	37.6	ブテン-1	42	2.6	214	16.0	0.921	重合体 (a)
4	35.5	プロピレン	28	1.6	196	9.0	0.910	" (b)
5	40.5	ヘキセン-1	59	1.2	205	2.0	0.924	" (c)
6	37.2	オクテン-1	74	0.45	187	0.3	0.927	" (d)
7	36.6	ブテン-1	22	1.1	246	0.6	0.935	" (g)
8	39.5	"	50	1.8	201	9.5	0.916	" (i)

1) $\text{g}/10\text{分}$

実施例 1～4、 比較例 1、2

前記のブロック共重合体(1)100重量部および重合体(a)ならびに安定剤として0.1重量%のラウリル・ステアリルチオジプロピオネート、0.1重量%のテトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-第三級-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンおよび0.2重量%のステアリン酸カルシウムをあらかじめヘンシェルミキサーを用いて2分間ドライブレンドを行ない〔重合体(a)の使用量を第2表に示す、比較例2は重合体(a)を使用せず〕、各混合物を作成した。得られたそれぞれの混合物を230℃の温度において押出機(径 30mm)を使用して混練しながらペレットを作成した。得られた各ペレットを230℃の温度において50 kg/cm^2 の加圧下で5分間プレス成形し、試験片を作成した。

実施例 5～7、 比較例 3～6

実施例2または3において使用した重合体(a)のかわりに、重合体(b)(実施例5)、重合体(d)(実施例6)、重合体(i)(実施例7)、高圧法によつ

て得られたエチレン単独重合体〔以下「重合体(e)』と云う、密度 0.912 g/cm^3 、M.I. 7.2 $\text{g}/10\text{分}$ 、比較例3〕、高密度エチレン系重合体〔以下「重合体(f)』と云う、密度 0.965 g/cm^3 、M.I. 4.2 $\text{g}/10\text{分}$ 、比較例4〕、重合体(g)(比較例5)およびエチレンとブテン-1との共重合体〔以下「重合体(h)』と云う、M.I. 4.0 $\text{g}/10\text{分}$ 、密度 0.882 g/cm^3 、比較例6〕を用いた場合は(それぞれの使用量を第2表に示す)、実施例2または3と同様にドライブレンドを行なった。得られたそれぞれの混合物を実施例2または3と同様に混練しながらペレットを作成した後、プレス成形を行ない、試験片を作成した。

実施例 8、 比較例 7～9

実施例2において使つたブロック共重合体(1)のかわりに、ブロック共重合体(2)を100重量部を用い、さらに重合体(a)のかわりに、10重量部の重合体(i)を使用した場合は、実施例2と同様にドライブレンドを行なった(実施例8)。

実施例8において使った重合体(i)のかわりに、M.I. が $7.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、密度が $0.910 \text{ g}/10 \text{ 分}$ である高圧法によつて得られるエチレン単独重合体〔以下「重合体(i)」と云う、比較例8〕およびM.I. が $10.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、密度が $0.965 \text{ g}/\text{cm}^3$ である高密度エチレン系重合体〔以下「重合体(ii)」と云う、比較例9〕をそれぞれ10重量部を使用した場合は、実施例8と同様にドライブレンドを行なつた〔比較例7は重合体(i)を使用せず〕。

実施例8および比較例7～9によつて得られた各混合物を実施例1と同様に熔融混練しながらベレットを作成し、プレス成形して試験片を製造した。

実施例1ないし8および比較例1ないし9によつて得られたそれぞれの試験片のステイフネス、ヘイズ、0℃におけるアイゾット衝撃強度（ノッチ付）、M.F.I.、引張り伸びおよび抽出物の量の測定を行なつた。それらの結果を第2表に示す。

第 2 表 (その1)

実施例または比較例番号	重 合 体		ステイフネス (kg/cm^2)	ヘイズ (%)	アイゾット ¹⁾ 衝撃強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$)	M.F.I. ($\text{g}/10 \text{ 分}$)	引張り 伸び (%)	抽出物の量 (%)
	種 類	配合量 (重量部)						
実施例 1	重合体 (a)	5	8.2×10^3	39	4.5	4.6	860	7.2
" 2	" (a)	10	$7.8 \times "$	26	5.2	5.1	920	7.4
" 3	" (a)	20	$6.8 \times "$	32	6.8	5.7	880	7.7
" 4	" (a)	40	$6.1 \times "$	46	10.6	6.2	820	8.4
比較例 1	" (a)	100	$4.2 \times "$	68	割れず	6.6	670	12.2
" 2	—	0	$8.7 \times "$	58	3.8	4.3	680	6.8
実施例 5	重合体 (b)	10	$7.6 \times "$	23	6.0	3.9	930	7.5
" 6	" (c)	"	$8.1 \times "$	28	5.1	3.7	840	7.3
" 7	" (d)	"	$8.3 \times "$	31	4.8	3.5	800	7.3
比較例 3	" (e)	20	$5.8 \times "$	43	5.1	3.7	220	7.2
" 4	" (f)	"	$8.3 \times "$	64	6.5	3.5	100	6.6
" 5	" (g)	"	$7.0 \times "$	59	6.7	3.3	570	7.4
" 6	" (h)	"	$5.5 \times "$	44	7.2	3.4	860	15.3

1) ノッチ付、0℃にて測定

第 2 表 (そ の 2)

実施例ま たは比較 例番号	重 合 体		ステイフネス (kg/cm^2)	ヘイズ (%)	アイソット ¹⁾ 衝撃強度 ($\text{kg}\cdot\text{cm/cm}$)	M F I ($g/10分$)	引張り 伸び (%)	抽出物の量 (%)
	種 類	配合量 (重量部)						
実施例 8	重合体 (i)	10	9.5×10^3	83	5.6	5.8	680	5.2
比較例 7	—	0	$10.1 \times "$	96	4.5	6.2	700	4.4
" 8	重合体 (j)	10	$9.2 \times "$	87	5.3	6.0	260	4.7
" 9	" (k)	"	$9.7 \times "$	94	5.8	6.0	120	4.3

1) ノッチ付、0℃にて測定

以上の実施例および比較例の結果から、本発明によつて得られる組成物は、耐衝撃性および透明性がすぐれているのみならず、剛性および引張り伸びも良好であり、さらに溶剤による抽出量も少なく、かつ加工性もすぐれていることは明らかである。